



TITLE:

合成樹脂塗料の木材への付着について

AUTHOR(S):

中戸, 莞二; 鈴木, 正治; 五月女, 篤信; 増田, 稔

CITATION:

中戸, 莞二 ...[et al]. 合成樹脂塗料の木材への付着について. 京都大学農学部演習林報告 1966, 38: 237-253

ISSUE DATE:

1966-11

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/191410>

RIGHT:

合成樹脂塗料の木材への付着について

中戸 莞二・鈴木 正治・五月女篤信・増田 稔

Studies on Adhesion of Synthetic Resin Paint to Wood

Kanji NAKATO, Masaharu SUZUKI, Atsunobu SAOTOME and Minoru MASUDA

目 次

要 旨.....	237	(2) 引張付着力試験	
〔Ⅰ〕はじめに.....	237	(3) 木材表面の前処理	
〔Ⅱ〕塗装材の内部摩擦.....	238	(4) 塗料の組成	
〔Ⅲ〕実験.....	241	〔Ⅳ〕結果と考察.....	248
(1) 複合振動子法による対数減衰率 の測定		引用文献.....	252
		Résumé.....	252

要 旨

木材への塗料の付着性について検討するさい、従来の付着（または接着）力試験では問題が多い。これには試験法が不適当であることもあるが、塗液が木材表面の孔隙に浸透して、接触界面が複雑になり、そのため両物質の結合力が求め難いことも大きい原因であろう。塗液の浸潤によって生じた塗料ポリマー+木材実質のブレンド層における接触結合状況が付着を左右すると考え、ブレンド層内部摩擦を求めて結合の緻密の度合を判定した。またこの結果を確かめるためブレンド層での界面破壊を起させるような特殊なタイプの引張付着力試験もあわせ行なった。

塗料ポリマーと木材実質の接触は分子間距離のオーダーであるから木材表面に諸種の物理化学的前処理を施して内部摩擦と引張付着力を求めた。その1例を示すと、未処理材よりも内部摩擦が大きく（すなわち接触結合が不良でミクロな欠陥がある）、かつ引張付着力が小さいのはアセチル化表面処理材で、未処理材より内部摩擦が小さく（すなわち接触結合が良好でミクロな欠陥が少ない）、かつ引張付着力が大きいものは熱水抽出表面処理材である。

〔Ⅰ〕 は じ め に

木材の塗装や接着が十分にその目的を果たすためには、被着木材へのポリマーの付着力が十分であることが必須の条件である。付着力に影響する因子として①木材側の条件、②塗装または接着剤側の条件、③外部条件、④試験法などが複雑に関係するから、これらの要因の組み合わせられた実験研究も必要であり、これまでこの種の報文も多く散見できるが、付着力とは異種の物質相互の結合力(adhesion)を論ずるものであるから、これを直接究明する必要がある。

付着力の発現は二つの物質が、分子のオーダーの非常に僅かな距離に近接して、はじめて生ずる。たとえば2枚の表面の平滑な板を接着させても固着できないが、両者の界面に接着剤を介することに

よって固着できる。この理由はまず硬化前の接着剤は凝集力が小さいポリマー溶液の状態であることによって、板に塗布されると容易に板面の木材実質に接近できるからである。ポリマー溶液が木材と接した場合、その凝集力の作用によって容積を縮小しようとし、表面張力が働いて木材面との濡れを制約する。したがって付着が成立するためには、まずポリマー溶液の凝集力が小であることが必要で、付着力が凝集力よりも大であることが望まれる。しかしポリマーの硬化後は逆にネットワーク構造が発達して凝集力が増大することが好ましい。このようにしてポリマー溶液が木材の外部表面に拡げられ、無数の孔隙の内壁面に浸潤して、木材実質を潤し硬化して種々のポテンシャルの結合を生ずる。H. HARADA and Y. OKUNO¹⁾ は木材用接着剤が管や木部繊維の内こうに浸透し、木材実質と 50Å²⁾ 以下で緊密に結合している事実を見出し、H.H. BOSSHARD and L.P. FUTO は顕微化学的に接着剤の細胞膜内への侵入を追求し、これらの結果は木材実質とポリマーのすぐれた密着状態を提示したものである。ここで付着についての一つの考え方はポリマー溶液が木材組織の孔隙へ浸透することによって、木材実質—ポリマーのきわめて薄いブレンド層が形成されることで、これはガラス（またはメタル）—ポリマーではみられない現象である。このように木材実質—ポリマーの界面がブレンド層であるとするのは、従来の接着力試験の結果からもわかるように、木材—ポリマー間でせん断力を働かせば、木材実質またはポリマー内で凝集破壊を多くみる事実からも理解できる。この見地に立てば付着力の究明はポリマーの凝集力を試験するのではなく、ブレンド層の性質を明らかにすることにあるとみられるので、本報告ではまず非破壊法によってブレンド層の内部摩擦を測定する方法を考え、内部摩擦の大小が2物質の接触の均質さの程度を表わすことから、付着性を判断し、次にこの結果を確かめるため純粹に界面で破壊を起こさせるような特殊な引張付着力試験を行なった。

本研究は総合研究「木材塗装の基礎的研究」の一部として行なったものである。塗料を提供いただいた関西ペイントの児島氏、渡辺氏、中井氏には種々の討論を、名古屋工業試験所の立道氏には(7)式の検討を願った。大日本インキ工業KKの山本氏、ライオン油脂KKの市川氏、京大木研佐々木助教等からは有用な実験材料をいただき、また、本研究の推進にあたっては京大林産工学科の原田教授、白石助手、木材工学研究室の諸氏より種々の御援助をいただいた。これらの各位に対して厚く謝意を表する次第であります。

〔Ⅱ〕 塗装材の内部摩擦

Fig. 1 のように厚さ h_w の木材試片の柢目両面に厚さ $1/2h_p$ だけ均一に塗装し、いま左端の XX' より矢印の（繊維）方向に周期ひずみが与えられる場合を考える。塗装材中の振動要素がすべて調和振動をなす場合、各要素の規準座表を $X(x)$ としたとき、伸縮振動の変位 y は³⁾⁴⁾

$$y = X(x) \cos \omega t \quad (1)$$

ここに ω : 角振動数, t : 時間

木材と塗膜のヤング率を E_w, E_p , 横断面積を A_w, A_p とし、このような組み合わせ材の縦振動のポテンシャルエネルギー V は

$$V = \frac{1}{2} \sum_0^L EA \int_0^L \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 dx \quad (2)$$

ここに L : 試片の長さ, E : ヤング率
 A : 横断面積

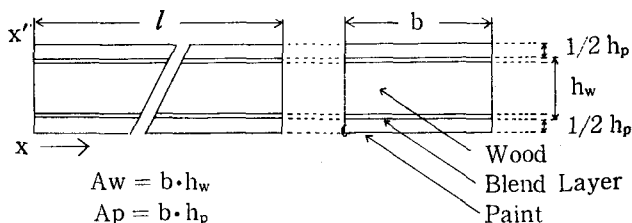


Fig. 1 Side views of resin-coating wood.

(1)式と(2)式より

$$V = \frac{1}{2} \sum_0^n EA \int_0^l \dot{X}^2(x) \cos^2 \omega t dx \quad (3)$$

(3)式において V の最大値をとるには

$$\cos^2 \omega t = 1 \rightarrow V_{\max} = U$$

$\sum_0^n (EA)$ として上述の $E_w A_w$ と $E_p A_p$ をも用い

$$U = \frac{1}{2} (E_w A_w + E_p A_p) \int_0^l \dot{X}^2 dx \quad (4)$$

(4)式よりわかることは塗装材のポテンシャルエネルギーの最大値は次の二つの成分
木材のポテンシャルエネルギー

$$U_w = \frac{1}{2} E_w A_w \int_0^l \dot{X}^2 dx \quad (5-1)$$

塗膜のポテンシャルエネルギー

$$U_p = \frac{1}{2} E_p A_p \int_0^l \dot{X}^2 dx \quad (5-2)$$

よりなる。しかし〔I〕で想定したように、木材と塗膜の接触部で両者によるブレンド層が形成されるとすれば、ブレンド層のポテンシャルエネルギー U_{wp} も考える必要がある。すなわち

$$U_{wp} = \frac{1}{2} E_{wp} A_{wp} \int_0^l \dot{X}^2 dx \quad (5-3)$$

ここに E_{wp} :ブレンド層のヤング率, A_{wp} :ブレンド層の横断面積

内部摩擦(この一般的表示は対数減衰率 λ で表わされる)は外力が物質に与えたエネルギー U に対する物質内で熱エネルギーとして消費された量 ΔU の比で定義される。

$$\lambda = \frac{\Delta U}{2U} \quad (6)$$

塗装材の対数減衰率 λ には(5-1)(5-2)(5-3)が共存するから

$$\lambda = \frac{\Delta U_w + \Delta U_p + \Delta U_{wp}}{2(U_w + U_p + U_{wp})} \quad (7-1)$$

$$\doteq \frac{\Delta U_w + \Delta U_p}{2(U_w + U_p)} + \frac{\Delta U_{wp}}{2U} \quad (7-2)$$

ただし $U = U_w + U_p + U_{wp}$

(7-2)の左辺第1項は次のように変形できる。

$$\left(\frac{\Delta U_w}{2U_w} + \frac{\Delta U_p}{2U_p} \right) \left(\frac{U_w}{U_w + U_p} \right)$$

ゆえに木材, 塗膜, ブレンド層の対数減衰率をそれぞれ $\lambda_w, \lambda_p, \lambda_{wp}$ とおき, 上式を利用して,

$$\lambda = \left(\lambda_w + \lambda_p \frac{U_p}{U_w} \right) \left(\frac{1}{1 + U_p/U_w} \right) + \lambda_{wp} \quad (8)$$

(8)式に(5-1)式(5-2)式を代入し, 厚さ h_w, h_p を用い, かつ重ね塗りによって塗膜膜層間にクーロン摩擦 A が発生するとすれば,

$$\lambda = \left(\lambda_w + \lambda_p \frac{E_p h_p}{E_w h_w} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{E_p h_p}{E_w h_w}} \right) + \lambda_{wp} + nA \quad (9)$$

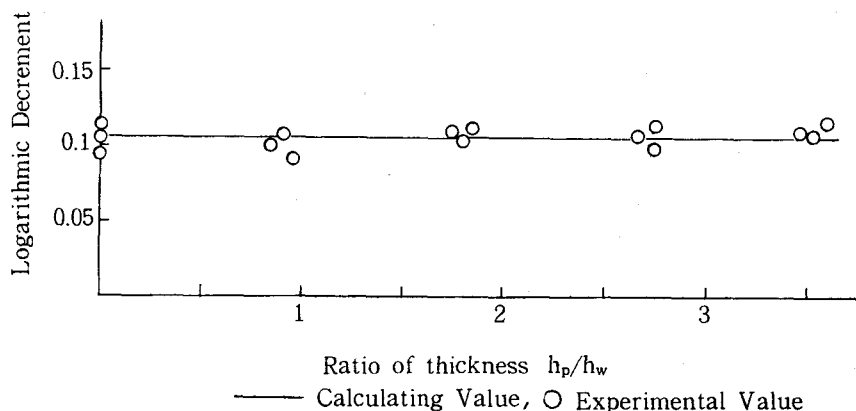


Fig. 2 Logarithmic decrement as function of repeat coating of nitro-cellulose lacquer.

ここに n : 重ね塗りの回数

(a) λ_{wp} , A が存在しない場合

ポリエチレン板に形成された厚さ約 0.09mm のニトロセルローズ・ラッカー薄膜に、短冊型 (5mm \times 25mm) の切り込みを多数入れる。これらの短冊型切り込みを 5 グループにわち 1 グループあてをそれぞれ 1 ~ 5 回塗りの試料とした。塗液はニトロセルローズを主成分とするクリヤー100を、ラッカーシンナー50に溶解させ (Table 1 参照), 重ね塗りは前回の塗布液が十分乾燥してから行なった。塗装の終わった試料から薄刃のカミソリを使って塗膜をはがしとり、これをプレスしたのち振動リード法によって対数減衰率を測定した。Fig. 2 は h/h_0 に対する実測値と (9) 式の右辺第 1 項より算出した計算値 (実線) の関係を示す。計算の際の E , λ には

ニトロセルローズラッカー
のヤング率

$$1.95 \times 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}$$

対数減衰率

$$0.103$$

を使った。実測値は計算値に対していくらかばらつくが、(9)式の λ_{wp} , A に相当する界面摩擦は現われていない。これは重ね塗りの際、ラッカー薄膜相互が熔融するためと考

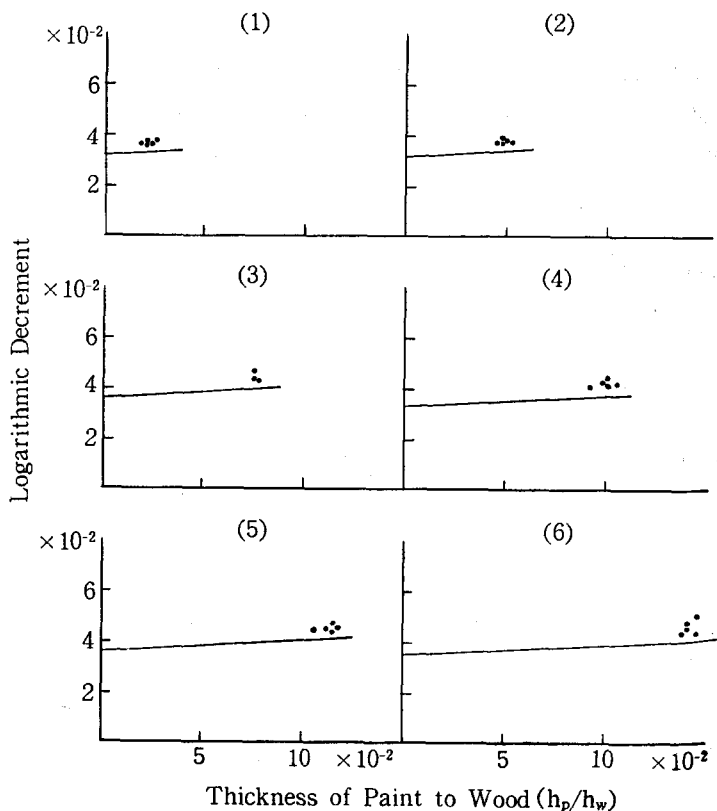


Fig. 3 Effect of coating thickness of Polyurethane on logarithmic decrement. Wood surface is pretreated by hot water.

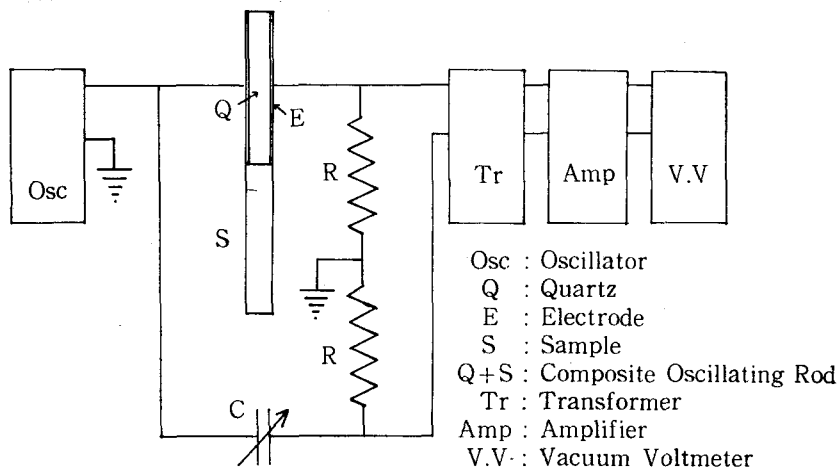


Fig. 4 Schematic diagram of composite oscillating technique.

えられる。

(b) λ_{wp} が存在する場合

(a)のような数回にわたる重ね塗りをすることなく、種々の値の h_p/h_w を1回塗りによって作り、それぞれについて調べた。供試片は熱水抽出処理をおこなったヒノキ材を用い、後述 ([Ⅲ]—(1)) する実験法によって、塗装材の繊維方向の対数減衰率を測定した。Fig. 3 をみると(1)→(6)の順序で実測値の h_p/h_w は増加している。図の実線は(9)式の右辺第1項を用いて計算した値である。図における(6)を除く(1)~(5)の λ_{wp} は約0.004 (実測値とその h_p/h_w に対する計算値の差) であるから、(9)式における A が存在しない場合も成立することがわかる。

[Ⅲ] 実 験

(1) 複合振動子法による対数減衰率の測定

複合振動子はピエゾ結晶 (例、水晶) の電気—音響変成を利用して、試片の励振と振幅の検地の両者かねる方法で Fig. 4 の回路を用いる。発振器 OSC の周波数を変化させてゆくと、複合振動子 Q+S を流れる電流の電圧変化が、Fig. 5 に示すような pattern になるところがある。この図形の f_m, V_m, f_n, V_n を Fig. 4 右端の真空管電圧計 V.V. によって読みとり、次式によって複合振動子および試片の共振周波数 f_0, f_s を計算する。

$$f_0 = f_m + (f_n - f_m) V_n / V_m + V_n \quad (10)$$

$$f_s = f_0 - (f_q - f_0) m_q / m_s \quad (11)$$

ここに f_q : 水晶棒の共振周波数, m_q, m_s : 水晶, 試片の重量。水晶と木材の接合点 (エポキシ樹脂で接着) が振動の腹となり、両端自由の 1/2 波長の共振であるから、木材の動的ヤング率 E は

$$E = 4\rho l f_s^2 \quad (12)$$

ここに ρ : 木材の比重, l : 木材の長さ, Fig. 4

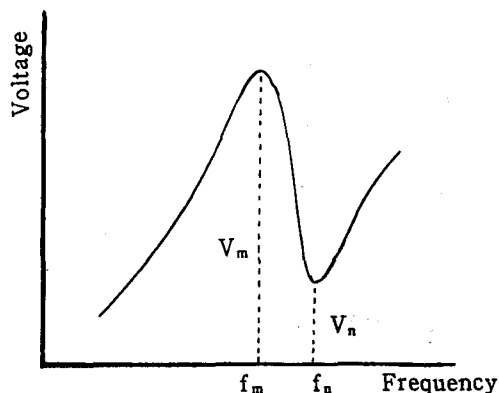


Fig. 5 Variation of voltage of composite oscillating rod.

の回路に LCR の直列結合回路の理論を適用して水晶の減衰を無視するとき、試片の対数減衰率 λ は (13)式によって与えられる。

$$\lambda = \frac{2\pi(1+mq/ms)V(f_0-f_m)(f_n-f_0)}{f_0} \quad (13)$$

実験方法

供試材はモデル実験を意図したから、ヒノキ柁目材、比重0.380、厚さ（T方向）2mm×幅（R方向）5mm×長さ（L方向）50mmで、塗装面はプレーナー・ソーで仕上げた年輪幅約1.5mmの齊一な柁目面である。まず被塗面に(3)で詳述する各種の表面処理を施し、含水率をほぼ一定（6～7%）にしてから、Fig. 4で示すように試片と等大の水晶棒のYZ面（2mm×5mm）と試片の木口面をエポキシ樹脂で接着する。水晶棒の長軸がX軸に相当し、発振器より電極に振動電流が与えられると、X軸方向に伸縮振動を生じ、波動が木材の繊維軸方向に伝播される。複合振動子の部分を直径10cmの密閉ガラス筒に入れ、外気をしゃ断し、これを恒温水槽に入れ20±2°Cに保つ。まず木材のみについて f_m V_m f_n V_n を測定してから、Table 1の配合成分のポリウレタン樹脂およびポリエステル樹脂を両柁目面に均等に刷毛塗りして、調湿デシケーター中で硬化させた。硬化後は同様な振動測定を行ない、次に塗面に等量の樹脂を塗布した。この重ね塗りの操作は合計6回程度行なった。

(2) 引張付着力試験

一般的な塗膜の付着力試験としては、⁹⁾ ごばん目法、ナイフクロスカット法、セロテープ法、アドヘロメーター法、エリクセン法、はく離法、超遠心法などがあるが、それぞれに問題点があり木材に適

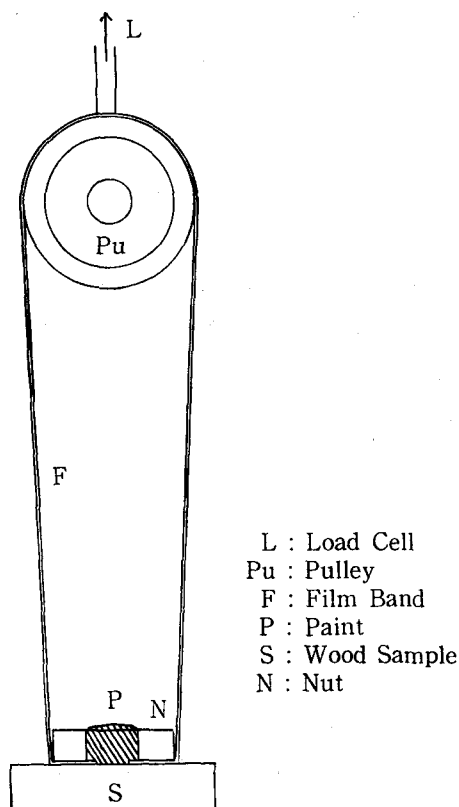


Fig. 6 Schematic diagram of tensile adhesion test.

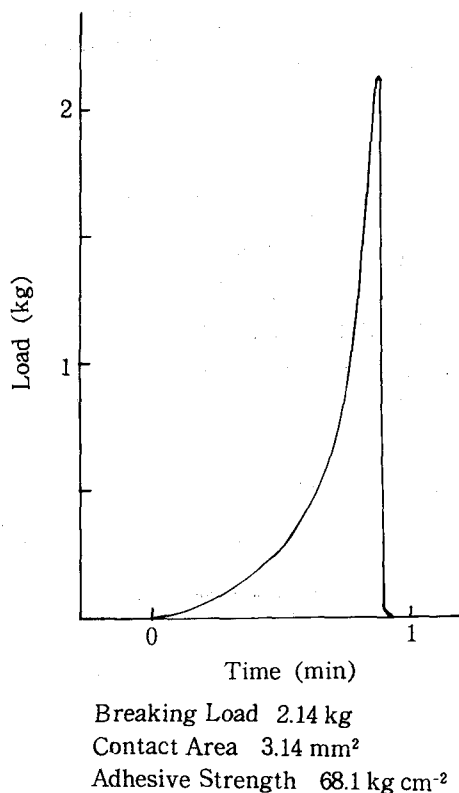


Fig. 7 Pattern of increasing load for tensile adhesion test.

した試験法は確立されていない。接着とは二つの物質を接着剤によって合わすものであるから、接着力試験の破壊が木部で生じて一応の意義をもつ。しかし、付着力試験では接触する2物質の界面での破壊が望ましい。本報では基礎的検討の結果 Fig. 6に示す引張型の試験法によった。

実験方法

幅 6mm, 長さ 110mm の带状フィルムの中央に正方形の小形ナット (5.9mm×5.9mm×1.6mm (厚さ), 中心の孔径 2.5mm) を接着し, ナット (Fig. 6-N) の孔を通してフィルムに直径 2mm の孔をナット孔と同心円状にあける。フィルム面を下にして供試カバ辺材板目面にセロテープで固定し, 次の組成のポリウレタン塗料をナットの孔を通して木材面に滴下した。

ポリウレタン塗料の組成 (Table 1 参照)

Desmophen (1200)	100
Desmodur (75L)	100
酢酸エチル	30
合成樹脂着色剤	3

塗料の熟成時間 3 時間 (20°C)

硬化時間 14日

合成樹脂着色剤は商品名 Polyton Red J-453 (大日本インキ化学工業製)

Table 1. Paints used in this experiment.

Kind of paint (Mark)	Composition			Mixing ratio	Nonvolatile matter(%)
polyester resin paint	polyester varnish	unsaturated polyester resin	64.5	100	100
		paraffin	0.1		
		styrene	35.4		
	polyester varnish diluent	styrene	100	10	
	curing agent	peroxide	60	0.5	
ketone solvent		40			
	accelerator	octenic acid paint drier	7.8	1.5	
		aromatic hydrocarbon solvent	92.2		
Polyurethane resin paint	polyurethane clear base	polyester resin	44.0	100	44
		cellulose derivative	1.1		
		polyurethane thinner	54.9		
		polyurethane curing agent	polyisocyanate	45.7	100
		polyurethane thinner	54.3		
nitrocellulose lacquer	nitrocellulose lacquer clear	nitrocellulose	16.1	100	32
		50%-alkyd resin	16.0		
		plasticizer	8.0		
		ester solvent	28.0		
		alcohol solvent	7.9		
		aromatic hydrocarbon solvent	24.0		
	nitrocellulose lacquer thinner	ester solvent	25.0	50	0
		alcohol solvent	3.0		
		ketone solvent	7.0		
		aromatic hydrocarbon solvent	65.0		

供試材 大きさ (T方向) 9mm × (R方向) 11mm × (L方向) 33mm

カバ材表面にはあらかじめ(3)に示す表面处理を施した。硬化後フィルムの両端を接続して輪 (Fig. 6-F) にし、被着木材をオートグラフ強度試験機 (島津製) の下部つかみ具で固定し、輪状のフィルムは滑車 (P_u) にかけてロードセル (L) に接続した。Fig. 7 に示すように記録紙上で時間軸に対する負荷重 (引張速度 5mm/min) の増加をレコードし、破壊荷重を求めた。

(3) 木材表面の前処理

[I] で記述したように木材とポリマーの接触部の内部摩擦や引張付着力には木材表面の界面化学的性質が影響すると考えられたので、次の 8 種の前処理を施した。

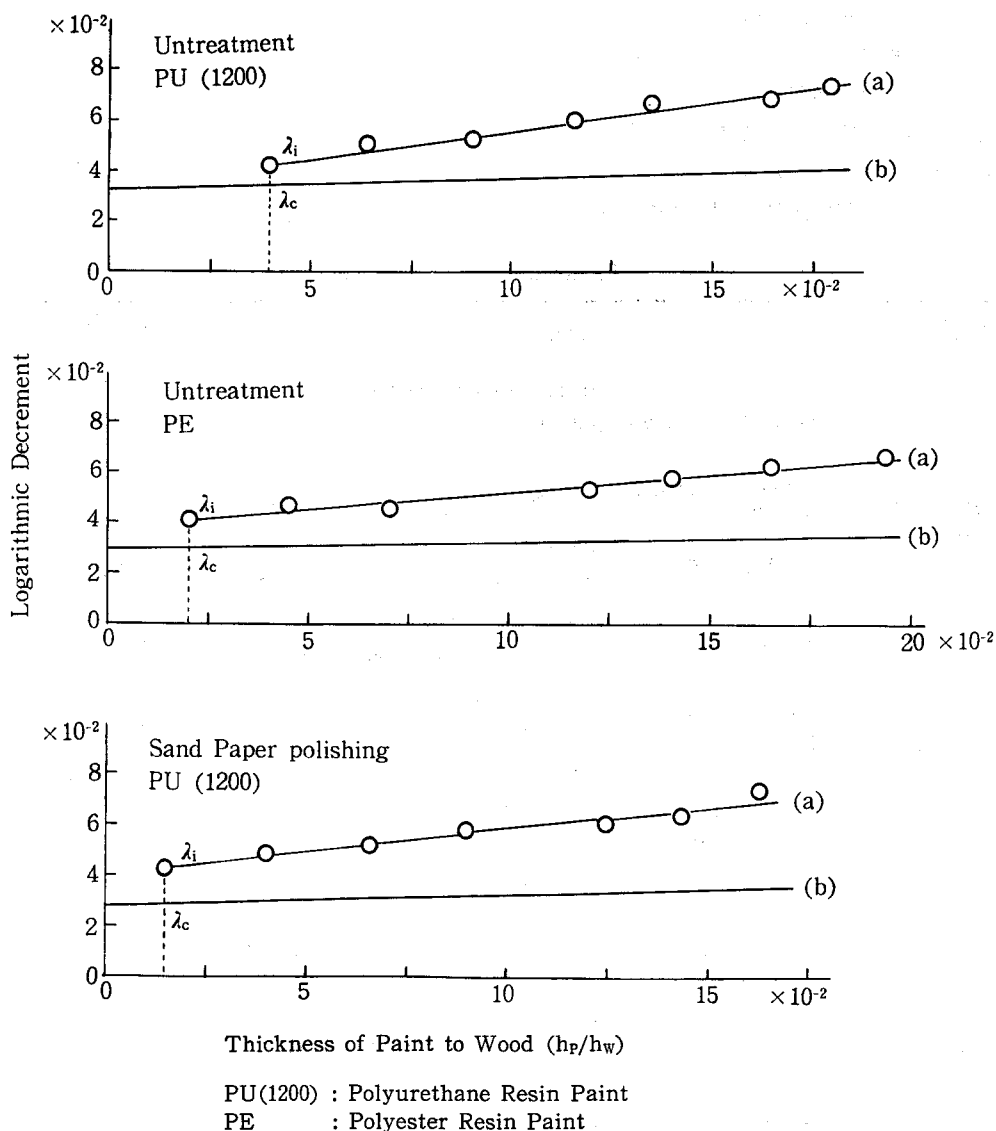


Fig. 8 Effect of repeat coating of PU or PE on logarithmic decrement.
 One of wood surface is pretreated by 60 mesh sand paper polishing.

(イ) サンド・ペーパー研摩処理

表面の摩擦抵抗と内部摩擦の関係を調べるため、試料表面を #60(G) のペーパーで主として木目方向に均等に手研摩した。

(ロ) 熱水抽出処理

試料平均 6g を還流冷却器付きの 300cc フラスコ中で 3 時間煮沸した。

(ハ) アセチル化処理

木材実質とポリマーの付着は木材実質中の [OH] 基の活性度に影響されると考えられる。そこで、アセチル基によって [OH] 基を封鎖することを目的として、木材の含水率を 3~5% に保ち、後記混合比(a)の液中に減圧下で 48 時間浸漬した。

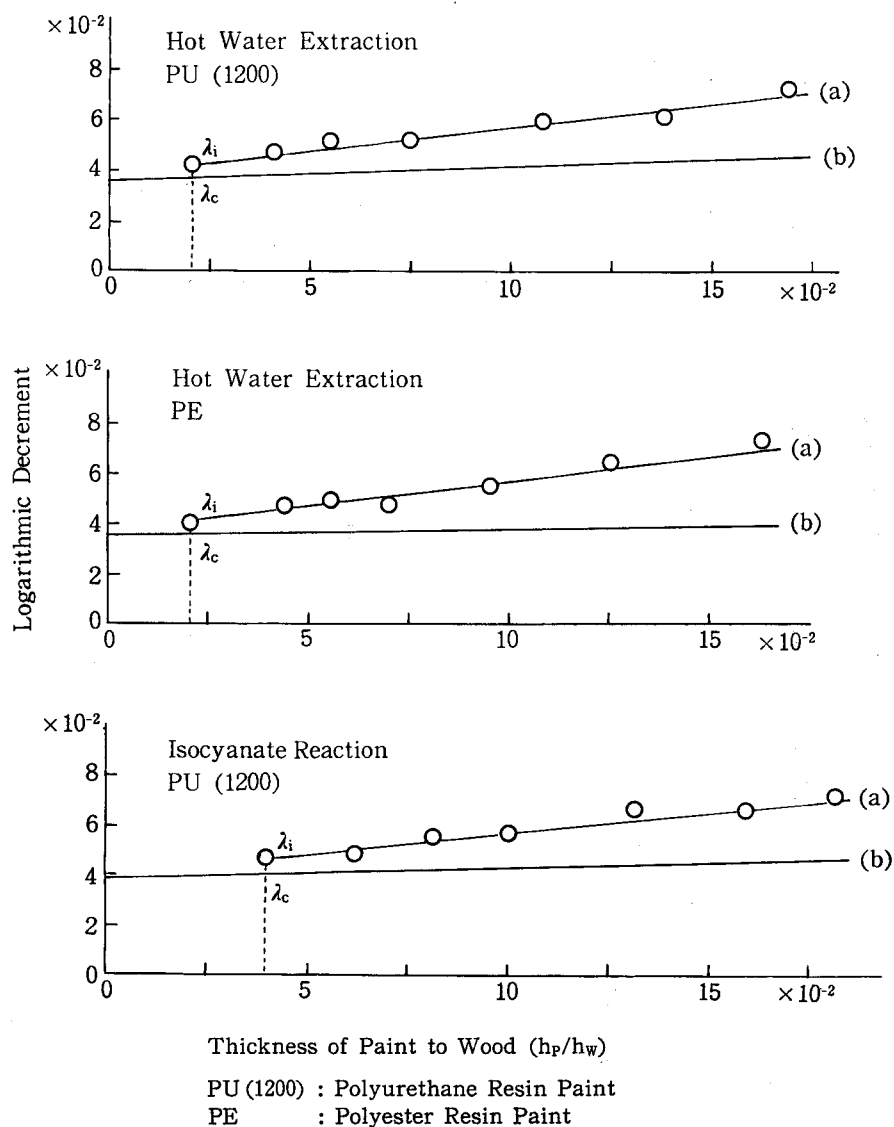


Fig. 9 Effect of repeat coating of PU or PE on logarithmic decrement. Wood surface is pretreated by Hot water extraction or isocyanate reaction.

(a) ピリジン	1	(b) ピリジン	1
無水酢酸	100	無水酢酸	100
キシレン	300	キシレン	100

その後混合比(b)の液を入れた還流冷却器つきフラスコ中で 90°C で5時間加熱し、さらに無水酢酸中に室温で36時間減圧浸漬した。なお処理試片のアセチル化度は全乾法によって求めた結果、9.8~平均13.8~18.2%となった。

(二) イソシアネート処理

木材の [OH] 基とイソシアネートの [NCO] 基の反応活性を利用して密着性を増加させる目的でこの処理を採用したが、未処理材と比較するためには室温でブロックのまま反応させる必要があったた

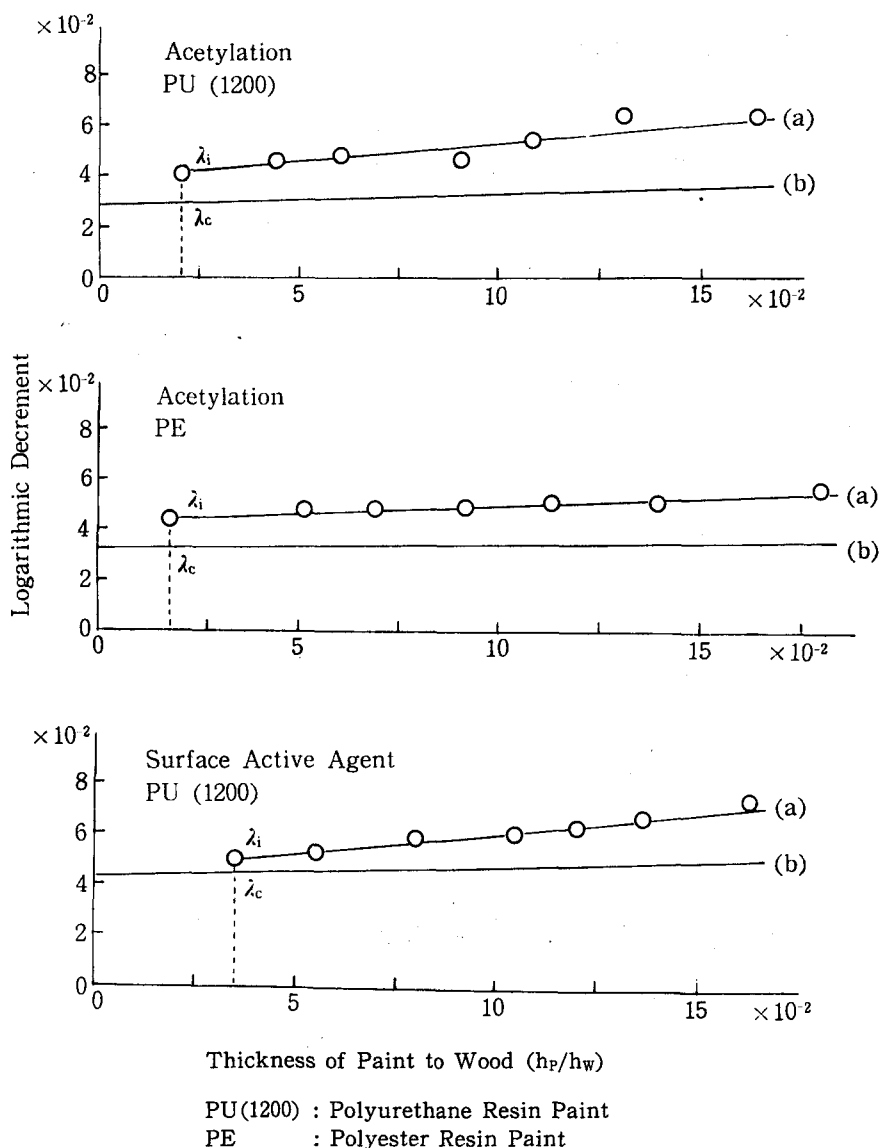


Fig. 10 Effect of repeat coating of PU or PE on logarithmic decrement.
 Wood surface is pretreated by acetylation or surface active agent.

め、処理は不十分なものであった。処理法は乾燥デシケーター中で試片を十分真空乾燥して、ただちに木材表面にイソシアネートを滴下し、真空下で3時間保持し、Desmophen : Desmodur=2:1 のウレタン塗料を滴下して硬化させた。

(㊦) 界面活性剤処理

両性界面活性剤、商品名リポミン（ライオン油脂KK製）は脂肪酸とポリアミンとのアמידにモノクロル酢酸を作用させたもので、これはセルロース系の天然繊維の表面張力を低下させ拡張濡れを著しく増加させる。リポミンを60°Cの温水で溶解して1%の水溶液（引張付着力試験用試片では5%）とし、これに試片を30分間浸漬し、60°Cで乾燥した。

(㊧) γ 線照射処理

気乾含水率に保たれた試片にCo⁶⁰ γ 線を 2×10^6 r前照射した後、塗装した。

以上の処理を対数減衰率測定用のヒノキ試片に対して施し、また、(㊦)、(㊧)、(㊨)の処理ならびに次の二つの処理を、引張付着力試験用のカバ材について行なった。

(㊩) 冷水抽出処理

室温下で蒸留水中に48時間浸漬し、真空乾燥後含水率を調節した。

(㊪) アル・ベン抽出処理

アル・ベン抽出液（アルコール1容：ベンゾール2容）を用いて、ソックスレー抽出装置によって6時間抽出し、真空乾燥後含水率を調節した。

Table 2. Effect of various physicochemical pretreatments of wood surface on logarithmic decrement of blend layer.

Treatment	Synthetic Resin Paint	Coating Surface	λ_{wp}
Untreatment	PU (1200)	Q	0.0075
		F	0.0080
	PU (800)	Q	0.0070
		F	0.0080
	PE	Q	0.0074
		F	0.0074
Sand Paper Polish	PU (1200)	Q	0.0150
Hot Water Extraction	PU (1200)	Q	0.0040
Acetylation	PU (1200)	Q	0.0100
Isocyanate Reaction	PU (1200)	Q	0.0055
Surface Active Agent	PU (1200)	Q	0.0040
γ -ray Radiation (2×10^6 r)	PU (1200)	Q	0.0065
Sand Paper Polish	PE	Q	0.0120
Hot Water Extraction	PE	Q	0.0055
Acetylation	PE	Q	0.0120

PU(1200) : Polyurethane resin paint

PU(800) : Polyurethane resin paint

PE : Polyester resin paint

Q : Quartersawn

F : Flatsawn

なお、各処理試片の試験時含水率は、内部摩擦の実験では6~7% (アセチル化処理だけ5%), 引張付着力実験では13~17% (熱水抽出処理だけ21%) であった。

(4) 塗料の組成

供試塗料の組成は Table 1 に示す。ポリウレタン・クリヤー (バイエル社製) の場合、内部摩擦の実験では不飽和ポリエステル [OH] 価の異なるものも用いた。それらは一般に Desmophen 800, Desmophen 1200 と呼ばれている。これとポリイソシアネート (Desmodur 75L) との反応重量比は

Desmophen (800) 165 : Desmodur 75L 100

Desmophen (1200) 100 : Desmodur 75L 100

[IV] 結果と考察

Fig. 8~10 は、無処理および各表面処理を施した数回の重ね塗り試料について、塗膜厚さ (h_p)/木材厚さ (h_w) と対数減衰率の関係を示す。また実線(b)は(9)式の右辺第1項を用いて計算し与えられた。この計算に必要なヤング率と対数減衰率は下記の値を用いており、これらの値は棒状のポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂について同じ実験法によって得たものである。

ポリウレタン (1200) のヤング率

$$3.4 \times 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}$$

ポリウレタン(1200)の対数減衰率

$$0.189$$

ポリエステルのヤング率

$$4.7 \times 10^{10} \text{ dyn cm}^{-2}$$

ポリエステルの対数減衰率

$$0.069$$

1回塗りにおける h_p/h_w を $(h_p/h_w)_i$ とし、 $(h_p/h_w)_i$ における対数減衰率の実測値を λ_i , (9) 式による計算値を λ_c とすれば、[II]における理論と予備実験からわかるように

$$\lambda_{wp} = \lambda_i - \lambda_c$$

すなわち、 λ_{wp} は木材-ポリマーのブレンド層 ([I]で記述しているように、木材の孔隙へポリマー溶液が浸透して形成された、極めて薄い木材実質+高分子の混合層) で発生したエネルギー損と考えられる。Fig. 8~10 に示す結果から、表面処理によって λ_{wp} に差異が生ずると思われたので、処理にあたり10個あての試料について求めた λ_{wp} の平均を Table 2 に示す。また引張付着力は Fig. 11 に示す通りで、これと Table 2 を比較すると、それぞれの表面処理の結果がよく対応する。

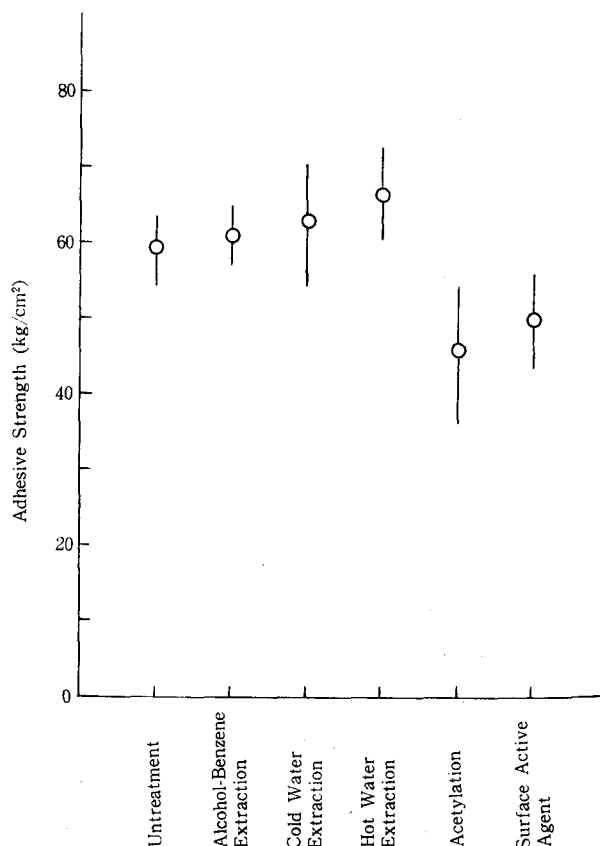
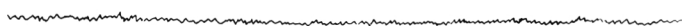


Fig. 11 Relation between tensile adhesion strength and various pretreatments of wood surface.

Table 2 においてサンド・ペーパー研摩処理材の λ_{wp} は未処理材のほぼ 2 倍である。表面粗さの判定を光切断法によって調べた結果を Fig. 12 に示す。この方法は鋭い端面の刃を木材表面の横断方向に固定して、材面の凹凸による刃影をスクリーン上でみるものである。この調査のさいに未処理材では膜壁の切断された端が鋭角で凹凸も小さいが、ペーパー研摩表面では膜壁の端が丸身をおび凹凸も大きく、木粉状のものの付着も観察された。また塗装材の横断および縦断セクションを作り、光顕で検鏡した結果、サンド・ペーパー研摩処理材の表層における春材仮道管の組織の破壊が著しい (Fig. 13 細胞が押し曲げられている) が、両者の付着状態について特記すべき差異は観察できなかった。研摩表面の木材実質と塗液との接触の不均一さはさらに微細な大きさにおいてみられるものであろう。

熱水抽出処理材の λ_{wp} は未処理材のその約 $1/2 \sim 2/3$ であり、緊密で良好な付着状態であること

Summer Wood Layer of Flatsawn



Spring Wood Layer of Flatsawn



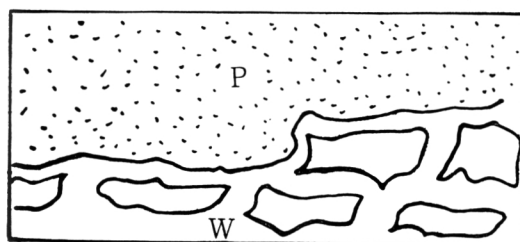
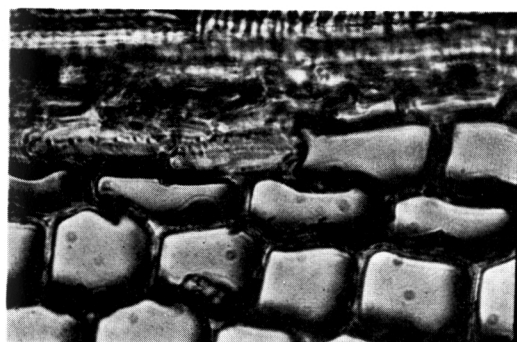
Quartersawn



Sand Paper Polishing

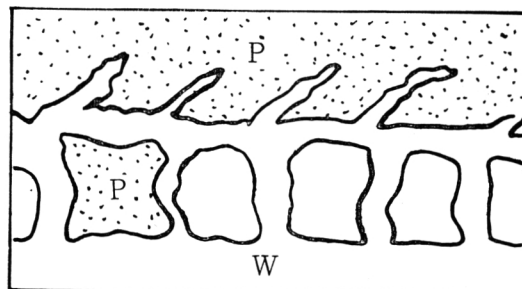
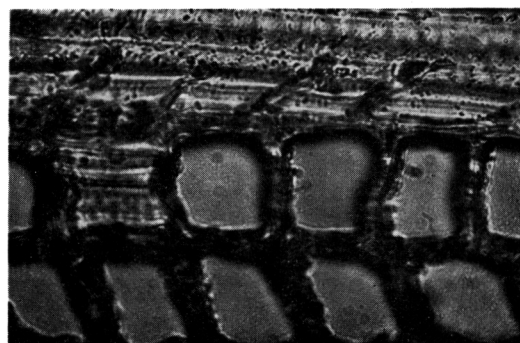


Fig. 12 Check of wood surface by optical slit method.
Natural surface is cut by planer saw.



P: Resin Paint
W: Wood Cell Wall

Fig. 13 Light micro-graph of cross section of coating wood surface (without macerating and embedding). Wood surface is polished by 60 mesh sand paper.



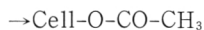
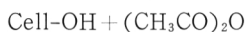
P: Resin Paint
W: Wood Cell Wall

Fig. 14 Light micro-graph of cross section of coating wood surface (without macerating and embedding).

を示す。またこのことは引張付着力を示す Fig. 11 においても認められ、両実験の対応もよい。引張付着力は未処理→アル・ベン抽出処理、冷水抽出処理→熱水抽出処理の順に僅かに大きい。熱水抽出分最大量はヒノキで4%, カバで7.5%であり、冷水やアル・ベン抽出分はこれより少ない。アル・ベン抽出では樹脂分が抽出されるのに対して、冷水と熱水抽出物は不安定な炭水化物であり、付着性に及ばず抽出処理の種類による差はすでに認められているほど明確なものではないようである。次に木材の〔OH〕基と付着力の関係を検討する目的で、木材のアセチル化および木材の〔OH〕基とイソシアネートの〔NCO〕基との化学反応をはかること、すなわち

アセチル化

セルロース 無水酢酸

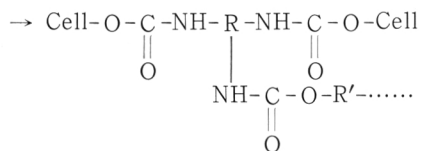
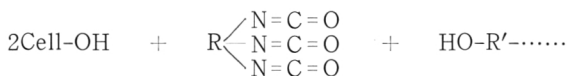


ウレタン結合

セルロース

トリイソシアネート

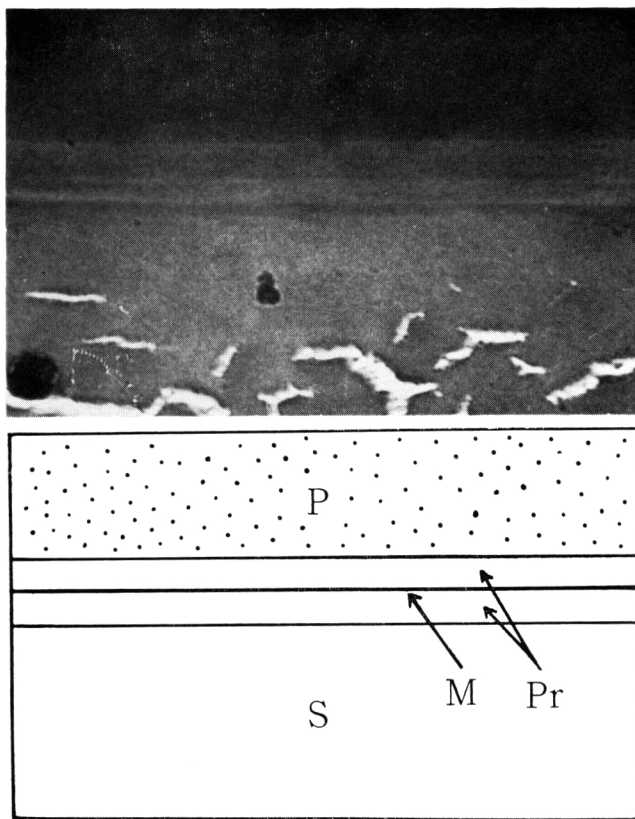
不飽和ポリエステル



これらと付着力の関係を検討した。

ポリウレタン、ポリエステル塗装試料ともにアセチル化処理材は未処理材よりも λ_{wp} が大きく、イソシアネート処理材は未処理材より小さくなる (Table 2)。またアセチル化処理材の引張付着力は最も小さい (Fig. 11)。イソシアネート処理材の λ_{wp} は未処理材より小さいが、熱水抽出処理材より大きい。

界面活性剤処理材の λ_{wp} は極めて小さく (Table 2)、これは木材表面の湿潤性が高く塗液と木材実質の接触が容易になったことによるものとみられる。しかし引張付着力は未処理材より小さく (Fig. 11)、 λ_{wp} の結果と矛盾している。これには色々の考え方があるが、その一つは活性剤の大部分が仮に



P: Resin Paint M: Middle Lamella
Pr: Primary Wall S: Secondary Wall

Fig. 15 Electron micro-graph of cross section of Japanese cypress coated by polyurethane resin paint. Showing complete contact between paint and excised wall of a tracheid (H. HARADA⁸⁾).

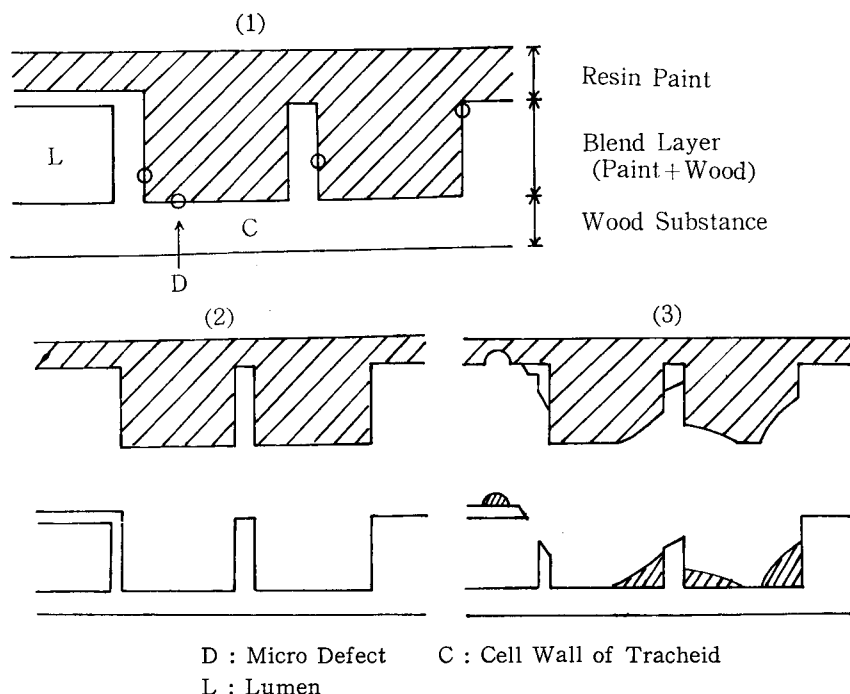


Fig. 16 (1) Diagrammatic representation of cross section of coating surface (2), (3) Type of rupture by tensile test.

被塗面（桁目）に吸着したとすれば、吸着による木材の対数減衰率の増加量は平均0.008である（Fig. 8, 10の縦軸と(b)線の交点の示す値について、界面活性剤処理材(0.043)－未処理材(0.035)=0.008）。そこで未処理状態を基準にとれば $\lambda_{wp}=0.008+0.004=0.012$ となる。

内部摩擦と付着力の関係、界面の破壊については次のように考えられる。塗料などの稀薄なポリマー溶液の付着はいわゆる欠こうといわれるような巨視的欠陥を持たない。Fig. 14 に示すヒノキ桁目表面とポリウレタン樹脂との接触状態は極めて良好である。Fig. 13, Fig. 14 に示した試料は水分の影響をさけるため気乾で切り出し、塗料以外のものの付着をさけるためスライドガラス上の包埋もやめた。このため膜壁の輪郭は明瞭でないが、本実験条件に最も合致している。原田によって写された Fig. 15 に示すヒノキ塗装材の電顕写真によればさらに細部の付着状態が明らかになる。これらの写真によって塗装ヒノキの横断面構造を Fig. 16-(1) のモデルによって表わす。図においてマル印で表わしているところが、木材実質と塗料の結合が不十分でミクロな欠陥を示す。このブレンド層の欠陥量やその程度によって対数減衰率が影響され、これらが破壊の原点になる。塗面の破壊のタイプは Fig. 16-(2), (3) に示す種類が考えられ、事実引張付着力試験片の破壊面の着色（赤色着色剤）の有無を観察することによって確かめられた。Fig. 16-(2) は完全な界面での破壊であるが、多くの場合界面破壊と凝集破壊が混在する(3)の形式のものが多い。Fig. 11 の結果は(2)のタイプと凝集破壊の少ない(3)についてのものである。この試験法によると界面での破壊が比較的多い理由としては、片面接着で付着面に直角に荷重をかける（滑車によって応力集中をさける）、フィルムによって硬化塗料をかかえ込むように把持するから塗料内で破壊しない。付着面積が小さく接触円周部での応力集中の影響も少ないなどがある。引張付着力の算出は Fig. 7 の註に示すように、付着小円の断面積によって破壊荷重を割ったものであるが、Fig. 16 の模型でわかるように付着面積はさらに大きい。そこで真の付着力は Fig. 11 の値より小さいことになるが、これは今後の問題の一つである。

引用文献

- 1) H. HARADA and Y. OKUNO; "An Electron Microscopic Investigation on the Gluing of Wood" 木材誌, 11, 6, 240(1965)
- 2) H.H. BOSSMARD and L.P. FUTO; "Spezifische Färbungen zum Nachweis der Kaurit=and Tegofilm=Verleimung in Sperrholz" Holz als Roh-und Werkstoff, 21 225(1963)
- 3) 立道有年; 多層板の内部摩擦 応用物理, 29, 11, 802 (1960)
- 4) 松平清; 基礎振動学, 210 (1957)
- 5) 和田八三久; 高分子の物性 1 124 (1958)
- 6) 井上幸彦; 接着 280 (1959)
- 7) 林業試験場編; 木材工業ハンドブック 166 (1958)
- 8) 原田浩; 未発表

Résumé

"Studies on adhesion of synthetic resin paint to wood"

Hitherto the phenomena of bonding of synthetic resin paint to wood have been interpreted from the results of adhesion test of plywood and laminated wood. Adhesion strength obtained is very erroneous, and it's complication is caused by the presence of various factors of the surface properties of wood in contact with adhesive and their chemical constitutions of adhesives.

The purpose of this research is to measure the adhesive strength needed for separating the two adhered surfaces and to investigate the mechanism of adhesion in relation to the physicochemical properties of wood surface, and two kinds of experiment have been conducted:

(1) Tensile adhesion test for synthetic resin paint to wood. The apparatus of this test is shown in Fig. 6. Making a hole (diameter 2mm) at the mid point of band film, this circular area is used to make contact with a wood surface. The solution of resin paint is dropped in to this area and adhered to a wood surface. The film adhered to the wood is hung from a pulley connected to load cell of tension apparatus. The load is recorded by X-Y recorder as shown in Fig. 7.

(2) The measurement of internal friction of the blend layer. The method employed for measurement of internal friction is generally known as the composite oscillating technique, using the piezo-electric effect of quartz. From this method, logarithmic decrement (internal friction) of sample is given by eq. 13. It should be noted that the solution of resin paint penetrates into porosity of wood texture micro pore of cell wall, resulting in the formation of thin blend layer consisting of penetrating paint and wood substance. The logarithmic decrement of thin blend layer is given by next equation.

$$\lambda_{wp} = \lambda - \left(\lambda_w + \lambda_p \frac{E_p h_p}{E_w h_w} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{E_p h_p}{E_w h_w}} \right)$$

λ , λ_w , λ_p ; logarithmic decrement of coating wood, wood, resin paint

E_w , E_p ; dynamic YOUNG's modulus of wood, resin paint

h_w , h_p ; thickness of wood, resin paint

The logarithmic decrement of the blend layer make a considerable effect on bonding strength of two substances, therefore the larger the logarithmic decrement, the poorer the contact of two adhered surfaces and the lower the adhesive strength.

The results obtained are shown in Fig. 11 and Table 2. The data are shown in comparison between untreated surface (cutting by planer saw) and its physicochemical treated surface. The physicochemical treatments of wood surface are sand paper polishing, cold and hot water extraction, Alcohol-Benzene extraction, acetylation, isocyanate reaction, surface active agent and γ -ray radiation. λ_{wp} of hot water extracted treatment is smaller and its adhesive strength is more increased than the others. It suggests the high molecular adhesion and homogenous contact of paint to a wood surface. On the other hand, λ_{wp} of acetylated treatment is larger and its adhesive strength is more decreased than the others. OH radical of wood cellulose seems to play a decisive role in wettability.